

На правах рукописи

Барашев Алексей Русланович

**ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА  
АККУМУЛЯТОРНОГО ЛОМА  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕГО РЕАГЕНТА**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Екатеринбург  
2011

Работа выполнена на кафедре «Металлургия тяжелых цветных металлов»  
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н.Ельцина»

Научный руководитель: профессор, доктор технических наук  
Карелов Станислав Викторович

Официальные оппоненты: доктор химических наук  
Рычков Владимир Николаевич

кандидат технических наук  
Смирнов Борис Николаевич

Ведущая организация: ОАО «Уралредмет»

Защита диссертации состоится «23» декабря 2011 года в 15.00 на заседании  
диссертационного совета Д 212.285.05 имени первого Президента России  
Б.Н.Ельцина по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,  
ФГАОУ ВПО УрФУ, ауд. I. Тел. (343) 375-41-04, факс: (343) 374-38-84  
e-mail: k.y.shmakova@ustu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО  
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина».

Автореферат разослан «22» ноября 2011 г. Объявление о защите дис-  
сертации и автореферат диссертации «22» ноября 2011 г. размещены на офи-  
циальном сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени  
первого Президента России Б.Н. Ельцина»: [www.ustu.ru](http://www.ustu.ru) и направлены для  
размещения в сети Интернет Министерством образования и науки Россий-  
ской Федерации по адресу [referat\\_vak@man.gov.ru](mailto:referat_vak@man.gov.ru).

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
профессор, доктор техн. наук

Карелов С.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** К числу наиболее применяемых автономных источников тока промышленного и бытового назначения относятся щелочные никель-кадмиевые аккумуляторы. По сочетанию эксплуатационных свойств, такие батареи по-прежнему остаются широко востребованными. В тоже время, входящий в состав батарей токсичный кадмий, представляет чрезвычайную опасность для окружающей среды. Все острее стоит проблема комплексной переработки выработавших ресурс батарей, объемы которых достигают в России десятков тысяч тонн и с каждым годом увеличиваются.

На сегодняшний день в промышленной практике не существует экологически чистой и рентабельной технологии, которая позволила бы полностью утилизировать исчерпавшие свой срок аккумуляторные батареи с получением продуктов высокого качества.

Особую актуальность приобретает развитие исследований, направленных на создание инновационной технологии переработки отработанных никель-кадмиевых источников тока с применением новых видов комплексующих реагентов, обеспечивающих селективное извлечение кадмия из разделанных отрицательных ламелей, эффективную регенерацию нетоксичного растворителя и получение конечного продукта, пригодного для производства новых аккумуляторных батарей.

### **Цель работы:**

Исследование и разработка технологии извлечения кадмия из отработанных никель-кадмиевых аккумуляторов с применением раствора комплексующего реагента, обеспечивающего высокие технико-экономические показатели и экологическую безопасность.

### **Научная новизна**

- определены условия образования соединений кадмия и железа в растворе этилендиаминтетраацетата (edta) в зависимости от pH, позволяющие за счет изменения степени протонирования получаемых комплексов обеспечить полное и селективное разделение кадмия и примесей;
- исследованы кинетические особенности комплексообразования в системе «кадмий-железо-edta»: при повышении  $\text{pH} > 7$  ионы кадмия вытесняют железо из координации, что обеспечивает селективность выщелачивания кадмиевого сырья;

- определено, что скорость реакции комплексообразования в большей степени зависит от гидродинамического режима, чем от температурного фактора, что характерно для внешнедиффузионной области развития процесса;
- построена математическая зависимость, позволяющая оценить влияние величины pH, продолжительности и плотности пульпы на извлечение кадмия и железа в раствор при выщелачивании;
- предложен механизм протонирования  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  в кислых средах, что позволило выявить условия регенерации растворителя.

### **Практическая ценность**

Разработана новая технологическая схема комплексной гидрометаллургической переработки отрицательных кадмийсодержащих ламелей отработанных щелочных аккумуляторов с регенерацией комплексообразующего реагента, позволяющая получить в виде товарной продукции гидроксид кадмия, пригодный для изготовления новых автономных источников тока. Технологическая схема исключает попадание в окружающую среду токсичных соединений кадмия, предусматривает получение в качестве попутной продукции железного концентрата и сульфата натрия.

При проведении опытно-промышленных испытаний технологии на гидрометаллургическом участке Исследовательского центра ОАО «Уралэлектромедь», получены опытные партии гидроксида кадмия, которые прошли испытания на ОАО «Курский аккумуляторный завод».

Разработанные технологические операции могут быть использованы при переработке других видов кадмийсодержащего сырья и техногенных отходов.

### **Методика исследований**

Исследования выполнены в лабораторном и опытно-промышленном масштабах. Использованы методы потенциометрического титрования («Аквилон»), применены методы планирования эксперимента, математического моделирования, пакеты специально разработанных компьютерных программ управления и сбора данных лабораторного гидрометаллургического эксперимента, обработки результатов.

При анализе исходных химического и фазового состава материалов, промежуточных и конечных продуктов использовали аттестованные физико-химические методы: рентгено-флюоресцентный (VRA-30), спектрофотометрический (Lambda), рентгенофазовый (MS-46 Камера), атомно-абсорбционный (NovAA 330).

**На защиту выносятся:**

- условия образования комплексных соединений кадмия и железа в растворе этилендиаминтетраацетата (edta);
- механизм образования комплексов edta с ионами кадмия и железа в зависимости от pH раствора;
- математическая зависимость извлечения кадмия и железа в раствор при выщелачивании от pH, продолжительности и плотности пульпы;
- условия протонирования  $Cd_{edta}$  в кислых средах, обеспечивающие ионную регенерацию растворителя;
- результаты лабораторных исследований основных операций новой технологической схемы комплексной гидрометаллургической переработки отрицательных кадмийсодержащих ламелей отработанных щелочных аккумуляторов с регенерацией комплексообразующего реагента;
- данные опытно-промышленных испытаний технологической схемы, балансовые расчеты и результаты промышленной проверки конечных продуктов в аккумуляторном производстве.

**Апробация работы.** Основные положения диссертационной работы представлялись на:

XVI Международной конференции молодых ученых по приоритетным направлениям развития науки и техники. Екатеринбург, 2009; II научно-практической конференции «Комплексное использование вторичных ресурсов и отходов». Санкт-Петербург, 2009; XIII Всероссийской научно-практической конференции «Металлургия: технологии, управление, инновации, качество». Новокузнецк, 2009; Всероссийской конференции «Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов». Екатеринбург, 2009; 2 Международном Конгрессе «Цветные металлы – 2010». Красноярск, 2010; 8 Международной научно-технической конференции «Современные технологии освоения минеральных ресурсов» (МК-8). Красноярск, 2010; Международной конференции «Проблемы экологии и рационального природопользования стран АТЭС и пути их решения». Москва, 2010; 9 Всероссийской научно-технической конференции «Приоритетные направления развития науки и технологий». Тула, 2011.

**Публикации.** По результатам работы опубликовано 4 статьи, в том числе 3 в журналах, рекомендованных ВАК и 17 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературных источников и 3 приложений. Материал изложен на 100 страницах основного текста, содержит 12 таблиц, 31 рисунок; список литературы включает 79 наименований отечественных и зарубежных авторов.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность работы, представлены объект, основные цели и перспективные направления исследований.

**В первой главе** приведены сведения о химическом и фазовом составах кадмийсодержащего вторичного сырья, определены источники и объемы его образования. Установлены соединения кадмия и железа, присутствие и образование которых возможно в цикле «заряд-разряд» щелочного аккумулятора. Обоснованы требования к технологии гидрометаллургической переработки кадмийсодержащих ламелей.

Произведен анализ современного состояния процессов рециклинга кадмия из отработанных источников тока. Рассмотрены недостатки пирометаллургических методов производства оксида кадмия из вторичного сырья с использованием: возгонки оксида кадмия с последующей его конденсацией, дистилляции с получением порошка металлического кадмия и железоникелевого сплава, хлорирования батарей газообразным хлором или соляной кислотой с возгонкой хлорида кадмия.

При сернокислотном выщелачивании кадмийсодержащих ламелей щелочных аккумуляторов в раствор переходит значительное количество железа, выделение которого из сульфатных растворов затруднительно. Селективная очистка от других примесей возможна только с применением сложных многостадийных (чаще всего экстракционных) процессов. Те же недостатки присущи технологиям, использующим азотно- и солянокислые, а также аммиачное выщелачивание.

Обоснована перспективность гидрометаллургического метода с использованием регенерируемого комплексообразующего реагента, позволяющего:

- по несложной технологии получать качественные кадмийсодержащие продукты (оксид и гидроксид), пригодные для производства новых аккумуляторных батарей и железный концентрат, используемый при получении стали;
- практически полностью регенерировать дорогостоящий комплексообразующий реагент.

- обеспечить замкнутость технологической схемы по токсичным растворам, исключить выделение соединений кадмия в окружающую среду;
- использовать стандартное гидрометаллургическое оборудование и распространенные вспомогательные материалы, что обеспечивает низкие текущие затраты производства.

В качестве растворителя из ряда комплексообразующих реагентов выбран этилендиаминтетраацетат натрия (edta), обладающий рядом уникальных свойств: селективностью комплексообразования с катионами цветных металлов и железа в различных областях pH, способностью к регенерации, нетоксичностью, малой агрессивностью к металлу оборудования.

**Вторая глава** работы посвящена исследованию теоретических основ и лабораторным поискам условий процесса выщелачивания соединений кадмия в растворах edta.

Катионы с электронной конфигурацией  $d^{10}$ , к которым принадлежит кадмий (II), образуют с edta нормальные мооядерные комплексы, значительно превосходящие по устойчивости комплексонаты щелочных и щелочноземельных элементов. Степень устойчивости комплексов  $[\text{Cd}(\text{edta})]^{2-}$ , определенная при  $20^\circ\text{C}$  и  $\mu = 0,1$ , характеризуется значением показателя константы образования  $\lg K_{\text{ML}}$ :  $16,46 \pm 0,1$ . Величина константы образования  $K_{\text{ML}}$  определяется из равновесия реакции



$$K_{\text{ML}} = ([\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{edta}]^{2-} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2) / [\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \cdot \text{H}_2\text{edta}^{2-}. \quad (2)$$

Присутствие в числителе выражения константы образования концентрации иона гидроксония во второй степени показывает существенную зависимость величины констант от pH раствора.

Этилендиаминтетраацетаты кадмия образуют также протонированные комплексонаты  $[\text{CdHedta}]^-$ . Значение  $\text{p}K$  ( $\lg K_{\text{ML}}$ ) составляет  $6,06 \pm 0,1$ , что значительно меньше, чем для нормальных комплексонатов.

Комплексонат железа (II) образуется в этилендиаминтетраацетатном растворе при pH 3,5 – 4, однако он крайне неустойчив к действию окислителей и в присутствии кислорода воздуха окисляется до комплексоната железа (III), который наиболее устойчив в кислой среде при pH = 1.

Исследование взаимодействия железа (III) с edta при pH = 0,5–0,9 показало, что образование комплексов происходит по уравнениям



При  $\text{pH} > 1,3$  в системе  $\text{Fe}^{3+}$ –edta преобладает нормальный комплекс, логарифм константы устойчивости которого при  $20^\circ\text{C}$  и  $\mu = 0,1$  равен 25,1.

Протонирование нормального комплексоната железа (III) происходит в сильнокислой области ( $pK = 1,3$ ); соответственно константа устойчивости значительно снижается по сравнению с нормальным комплексонатом.

Методом изолирования Оствальда установлено, что концентрация кадмия и железа в равновесных растворах при выщелачивании прямо пропорциональна молярной концентрации комплексона: в диапазоне pH 3 – 11, порядок реакции комплексообразования по каждому компоненту равен 1, что подтверждается линейной зависимостью растворимости оксида кадмия от концентрации edta (рисунок 1).

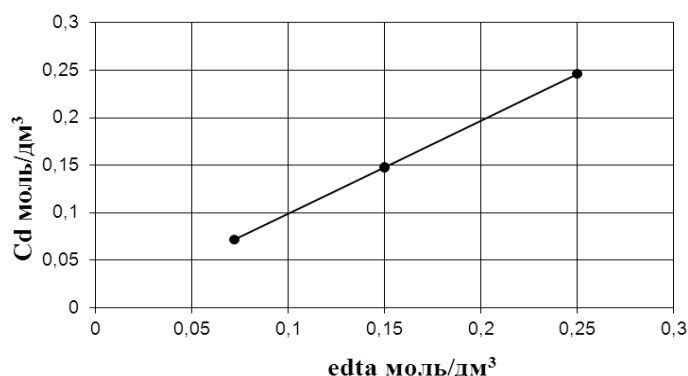


Рисунок 1. Зависимость растворимости оксида кадмия от исходной концентрации этилендиаминтетраацетата

Исследование влияния pH, температуры и начальной концентрации edta на скорость выщелачивания оксидов кадмия и железа проводили методом потенциометрического титрования различных соединений кадмия в водном растворе. В качестве титранта использовали 0,1 М раствор edta, (исходный pH 4,3).

По виду кривой 1 (рисунок 2) можно сказать, что комплексообразование идет ступенчато, что связано с последовательным депротонированием молекулы edta. В области значений pH от 5,46 до 6,4 определяющей является форма  $H_2edta^{2-}$ .

С ростом pH, который обусловлен щелочным характером оксида кадмия, происходит замещение катиона водорода на катион кадмия. Это взаимодействие можно описать следующим уравнением:



В области pH 7-10 происходит повторное депротонирование соли, с замещением на катион водорода по схеме:





В дальнейшем выщелачивание проводили при различных начальных значениях pH раствора комплекссообразователя. Показатель кислотности контролировали 0,1 М NaOH (кривая 2) и 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (кривая 3).

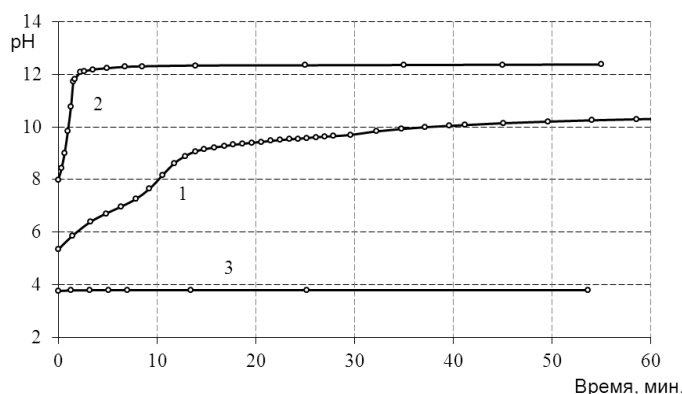


Рисунок 2. Динамика выщелачивания CdO в растворе edta при различных исходных pH среды: 1 – 5,36; 2–8,0; 3– 3,8

При исходном pH раствора 8 (кривая 2) edta в основном представлен в виде тринатриевой соли. При добавлении оксида кадмия происходит комплексообразование по схеме, аналогичной (6).

Опыты в кислой области (кривая 3) позволяют сделать вывод о диссоциации как катионов водорода, которые повышают кислотность среды, так и свободного катиона натрия; в результате образования их в эквивалентных количествах pH среды при комплексообразовании не меняется.

Для определения влияния исходного pH раствора на состав образующихся трилонатных комплексов проведены исследования с применением метода потенциометрического титрования 0,01 М раствора сульфата кадмия и 0,01 М раствора сульфата железа с переменным pH<sub>нач</sub> 0,1 М раствором edta (pH<sub>исх</sub>=5,36) (рисунок 3).

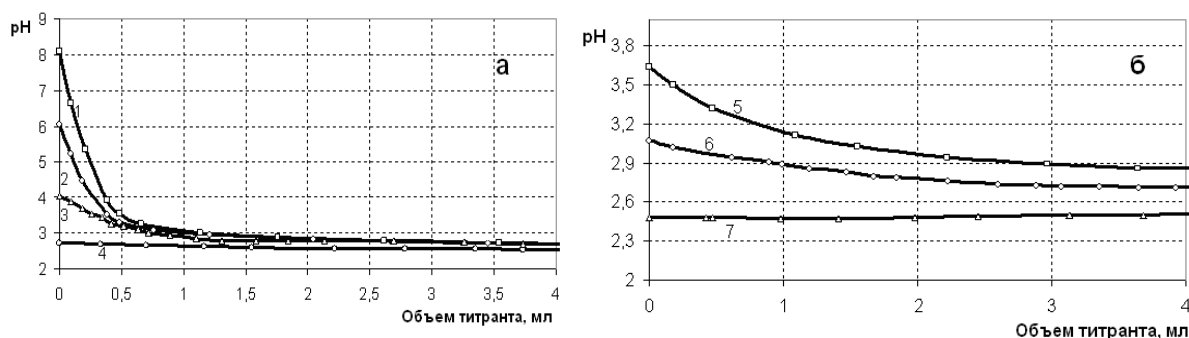


Рисунок 3. Кривые потенциометрического титрования: а - раствора CdSO<sub>4</sub>; б - раствора FeSO<sub>4</sub>

Образование трилонатных комплексов кадмия сопровождается повышением кислотности раствора вплоть до величин pH<3, что связано с переходом

в раствор ионов  $\text{H}^+$  из карбоксильных групп этилендиаминтетраацетата. Существование двузамещенных комплексонов кадмия наиболее вероятно в диапазоне рН 4–8 (кривые 1-3), что и проявляется в исследованной области. Ход кривой 4 (рН<3) свидетельствует о низкой вероятности комплексообразования кадмия в этой области. Термодинамическая диаграмма существования ионизированных форм комплексона показывает, что в диапазоне рН 4-8 преобладают  $\text{H}_2\text{edta}^{2-}$  и  $\text{Hedta}^{3-}$ , которые и формируют прочные соединения кадмия в этой области. При рН>5 (кривые 1-2) происходит диссоциация иона водорода от бетаинового азота, что позволяет организовывать ковалентную координационную связь металл-лиганд. Расход титранта при комплексообразовании в этой области рН свидетельствует о соотношении в соединении металл:лиганд = 1:1.

Снижение рН раствора при титровании раствора сульфата железа (II) имеет менее выраженный характер, однако кривые титрования показывают возможность образования трилонатных комплексов в диапазоне рН 2,65-3,65 (до точки начала гидролитического осаждения основного сульфата и гидроксида железа) (кривые 5,6). При рН< 2,6 (кривая 7) не происходит изменения рН при увеличении концентрации лиганда, что свидетельствует об отсутствии комплексообразования между железом (II) и edta.

Для устранения влияния случайных факторов на скорость процесса проведена серия опытов по выщелачиванию навески смеси реактивных оксидов кадмия и железа при их соотношении 1:4 в течение 10 мин в растворе, содержащем  $100 \text{ г/дм}^3$  edta при фиксированных значениях рН в диапазоне от 4 до 11. Полученные данные (рисунок 4) свидетельствуют о том, что в области рН раствора выше 7,0 существование растворимых трилонатных комплексов железа невозможно, тогда как скорость выщелачивания кадмия значительно возрастает с увеличением рН<sub>нач</sub>.

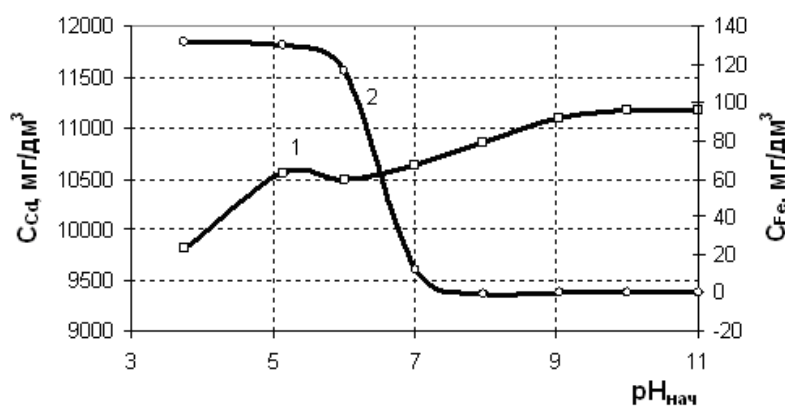


Рисунок 4. Зависимость концентрации кадмия (1) и железа (2) в растворе от рН<sub>нач</sub> при выщелачивании смеси оксидов кадмия и железа

Изменение хода кривых «рН-концентрация» в интервале рН 5-6 показывает конкурентность участия ионов кадмия и железа при комплексообразовании: при  $\text{pH} > 5$  наблюдается явное преобладание (в 10 раз) концентрации кадмия в растворе выщелачивания над концентрацией железа, которое в этой области существует только в форме гидроксосоединений. Следовательно, проведение процесса в нейтральной и слабощелочной среде позволит селективно переводить кадмий в раствор, количественно оставляя железо в твердой фазе.

Выщелачивание активной массы щелочных аккумуляторов в лабораторных условиях проводили в термостатированном ( $20 - 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) реакционном стакане с мешалкой. Использовали раствор  $100\text{ г/дм}^3$  edta с начальным  $\text{pH} = 7$ ; соотношение Ж:Т = 7:1, что обеспечивало стехиометрическое соотношение  $\text{Cd:edta} = 1:1$  и получение растворов с максимальной концентрацией кадмия.

Полученные результаты (рисунок 5) подтверждают предположения об особенностях комплексообразования в системе «железо-кадмий-edta».

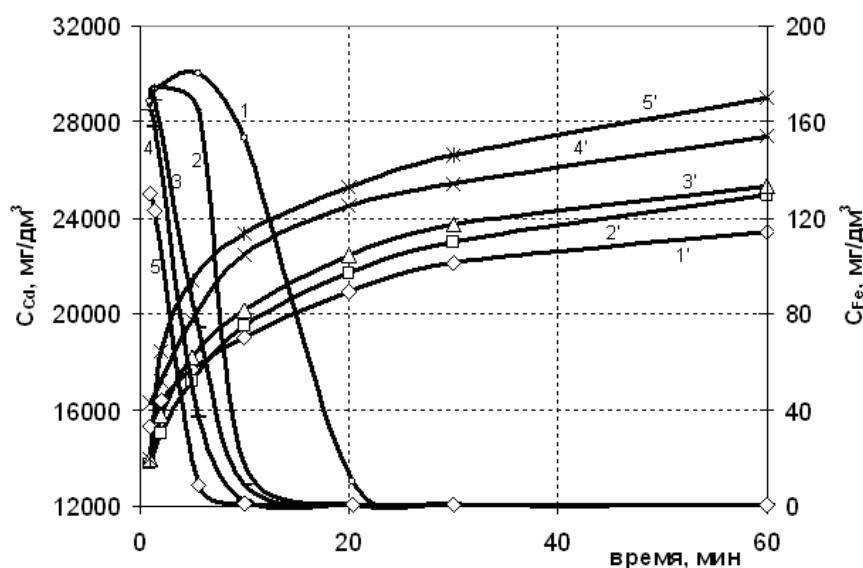


Рисунок 5. Изменение концентрации кадмия (1'-5') и железа (1-5) при выщелачивании активной массы щелочных аккумуляторов. Температура,  $^{\circ}\text{C}$ : 1, 1' – 20; 2, 2' – 30; 3, 3' – 40; 4, 4' – 50; 5, 5' – 60

Максимальное извлечение кадмия в раствор (99,2%) достигается при  $60^{\circ}\text{C}$  за 60 минут. При этом в растворе содержится около  $30\text{ г/дм}^3$  кадмия и следы железа, что позволяет значительно упростить последующие операции очистки растворов и регенерации растворителя.

Скорость реакции комплексообразования в большей степени зависит от гидродинамического режима, чем от температурного фактора, что позволяет сделать вывод о внешнедиффузионном контроле процесса.

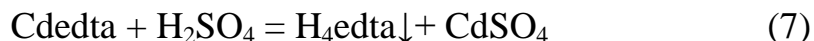
Для определения влияния факторов на скорость и полноту перевода кадмия в раствор применяли метод математического планирования эксперимента. Переменными параметрами были выбраны следующие факторы: отношение жидкого к твёрдому в пульпе ( $X_1$ ), которое изменяли в пределах от 6 до 10; продолжительность процесса выщелачивания ( $X_2$ ) варьировали от 30 до 90 минут и pH раствора ( $X_3$ ) от 5 до 9. В конце каждого опыта контролировали извлечение в раствор железа и кадмия.

Математическая обработка полученных данных и анализ совместного влияния состава раствора (pH), плотности пульпы и продолжительности процесса на извлечение кадмия и железа в раствор показали, что оптимальными условиями являются: pH = 7 – 9, Ж:Т = 6, продолжительность выщелачивания – 60 мин. При соблюдении этих параметров ведения процесса можно достичь степени извлечения кадмия 96–98 % без заметного извлечения в раствор железа, обеспечив, тем самым, селективность выщелачивания.

**В третьей** главе приведены результаты лабораторных исследований процесса регенерации edta и получения гидроксида кадмия.

С использованием потенциометрического титрования водного раствора чистой динатриевой соли edta и модельных растворов трилоната кадмия установлено, что для полной регенерации растворителя при любой концентрации трилонатно – кадмиевых комплексов количественное осаждение этилендиаминтетрауксусной кислоты происходит при pH < 2-1,5

В результате реакции



образуется белый кристаллический, хорошо фильтруемый осадок этилендиаминтетрауксусной кислоты (edta) и раствор сульфата кадмия, при разделении которых получаем оборотный edta, хорошо растворимый в щелочной среде.

Нагревание раствора трилоната кадмия при регенерации Трилона Б существенно не влияет на процесс осаждения edta: некоторое снижение уровня pH при одном и том же расходе кислоты связано, вероятно, с увеличением активности ионов водорода при повышении температуры. Однако при повышении температуры раствора увеличивается и растворимость edta, следовательно, осаждение молекулярной формы кислоты произойдет не полностью, что приведет к потерям реагента в технологическом цикле и загрязнении раствора сульфата кадмия. Тем самым, технологический процесс стадии регенерации растворителя необходимо вести при температуре 20°C и при четком

контроле pH, величина которого не должна быть ниже значения 1,6, что связано со способностью edta, являющейся четырехосновной кислотой, в кислой области присоединять протоны с образованием катионов  $\text{H}_5\text{edta}^+$  и  $\text{H}_6\text{edta}^{2+}$ , растворимость которых больше, чем у молекулярной формы.

При избытке серной кислоты (pH меньше 1,5) происходит частичное растворение комплексоната, что скажется на извлечении обратного растворителя, а так же может привести к ухудшению качества готовой продукции.

Для проведения исследований гидролитического осаждения кадмия были приготовлены растворы сульфата кадмия с различной концентрацией. Показатель кислотности раствора довели до 2,08 концентрированной серной кислотой. В качестве титранта использовали 0,5М раствор NaOH.

Для разбавленного раствора ( $5 \text{ г/дм}^3 \text{ Cd}^{2+}$ ) pH начала гидратообразования составляет 8,2, что соответствует расчетным величинам, полученным при термодинамическом моделировании системы  $\text{Cd} - \text{S} - \text{H}_2\text{O}$ . При повышении концентрации соли до  $30 \text{ г/дм}^3$  этот показатель уменьшается до 7,9. На кривых потенциометрического титрования (рисунок 6) хорошо видны две буферных области: первая начинается от pH= 9,7 и соответствует образованию основной соли- гидроксосульфата кадмия. Вторая буферная область соответствует образованию собственно гидроокиси, следовательно, полнота осаждения достигается при pH=12. Дальнейший расход титранта не приводит к изменению pH, обратного растворения гидроокиси не происходит.

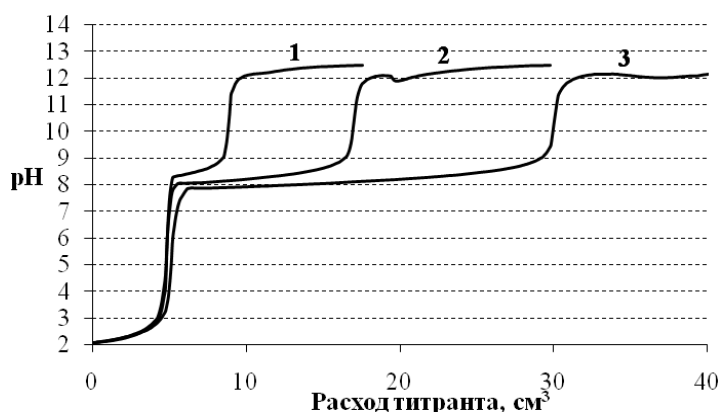


Рисунок 6. Потенциометрическое титрование сульфата кадмия в зависимости от его концентрации: 1 –  $5 \text{ г/дм}^3$ , 2 –  $15 \text{ г/дм}^3$ , 3 –  $30 \text{ г/дм}^3$ .

Для получения растворов с известной остаточной концентрацией edta провели полный цикл выщелачивание-регенерация с известными концентрациями оксида кадмия и этилендиаминтетраацетата в мольном соотношении соотношении  $\text{M:L} = 1:1$ . Регенерацию растворителя проводили при разных

pH: 1; 1,5; 1,9; полученные при регенерации осадки кислоты edta высушили, взвесили, по разности масс определили остаточную концентрацию трилона в растворе. Установлено, что минимальная остаточная концентрация растворителя соответствует pH регенерации, близкой к 1, максимальная – при pH=1,9.

Таким образом, операция формирования гидроксида кадмия, полнота его осаждения и расход щелочи связаны с результативностью предыдущей операции регенерации растворителя: при pH=1-1,5 достигается максимальное осаждение молекулярной формы edta, что далее позволяет сократить расход щелочи на осаждение гидроксида кадмия.

**В четвертой** главе приведены результаты опытно-промышленных испытаний технологии переработки кадмийсодержащих отрицательных ламелей щелочных аккумуляторов.

Целью испытаний являлось:

- определение в укрупненном масштабе оптимальных параметров операций гидрометаллургической переработки кадмийсодержащих ламелей;
- расчет материального баланса технологии с определением норм расхода реагентов, количества и состава товарных продуктов, образующихся твердых отходов и стоков;
- наработка опытной партии гидроксида кадмия.

Испытания были проведены на гидрометаллургическом участке исследовательского центра ОАО «Уралэлектромедь» (рисунок 7).



Рисунок 7. Опытный участок ОАО «Уралэлектромедь»

В качестве сырья для проведения испытаний использовали массу набивок отрицательных ламелей щелочных аккумуляторных батарей двух разных типов, полученные в результате предварительной сушки и разделки на ООО Курский завод «Аккумулятор». Размер частиц – 90% -0,1 мм.

Состав сырья: для батарей первого типа, %: 19,49 Cd, 45,05 Fe, 0,42 Ni, остальное – графит и материалы пустой породы.

Для батарей второго типа, %: 32,45 Cd, 31,88 Fe, 0,65 Ni, остальное – графит и материалы пустой породы.

Технологическая схема (рисунок 8) состоит из следующих основных операций:

- выщелачивание. В раствор edta при pH 7-8 загружали исходное сырье, таким образом, чтобы количество молей комплексообразователя было равным количеству поступающего кадмия, показатель Ж:Т при этом варьировали от 6 до 7. Продолжительность выщелачивания составила 60 мин. В результате выщелачивания и фильтрации через нутч-фильтр получен раствор, содержащий от 30 до 40 г/дм<sup>3</sup> кадмия и следы железа. pH раствора при выщелачивании возрастал, до стабильного значения 14.

После фильтрации промывали кек водой, направляя промывные воды на приготовление свежего растворителя (в голову процесса), а железистый остаток состава, %: 0,12 Cd, 58 Fe, 0,45 Ni был упакован и направлен на предприятие черной металлургии для получения лигатур.

- осаждение edta. Раствор выщелачивания, для отделения его от комплексообразующего растворителя, поступал в реактор на операцию осаждения edta. Осаждение вели раствором концентрированной серной кислоты, до значений pH 1,2-1,3. После фильтрации получен освобожденный от комплекса раствор сульфата кадмия и белый кристаллический осадок edta, направляемый в голову процесса на приготовление нового раствора для выщелачивания.

- осаждение Cd(OH)<sub>2</sub>. Из сульфатного раствора, добавлением едкого натра концентрацией 500 г/дм<sup>3</sup> вели осаждение гидроксида кадмия. Начало выпадения гидроксида наблюдали при pH = 8. Полное осаждение гидроксида достигалось при pH 12. Отфильтрованный осадок гидроксида промывали и сушили до влажности 30-35 %.

За время испытаний было переработано 117 кг кадмийсодержащего сырья, получено 40 кг гидроксида кадмия и 70 кг железного кека. Сводный материальный баланс представлен в таблице 1.

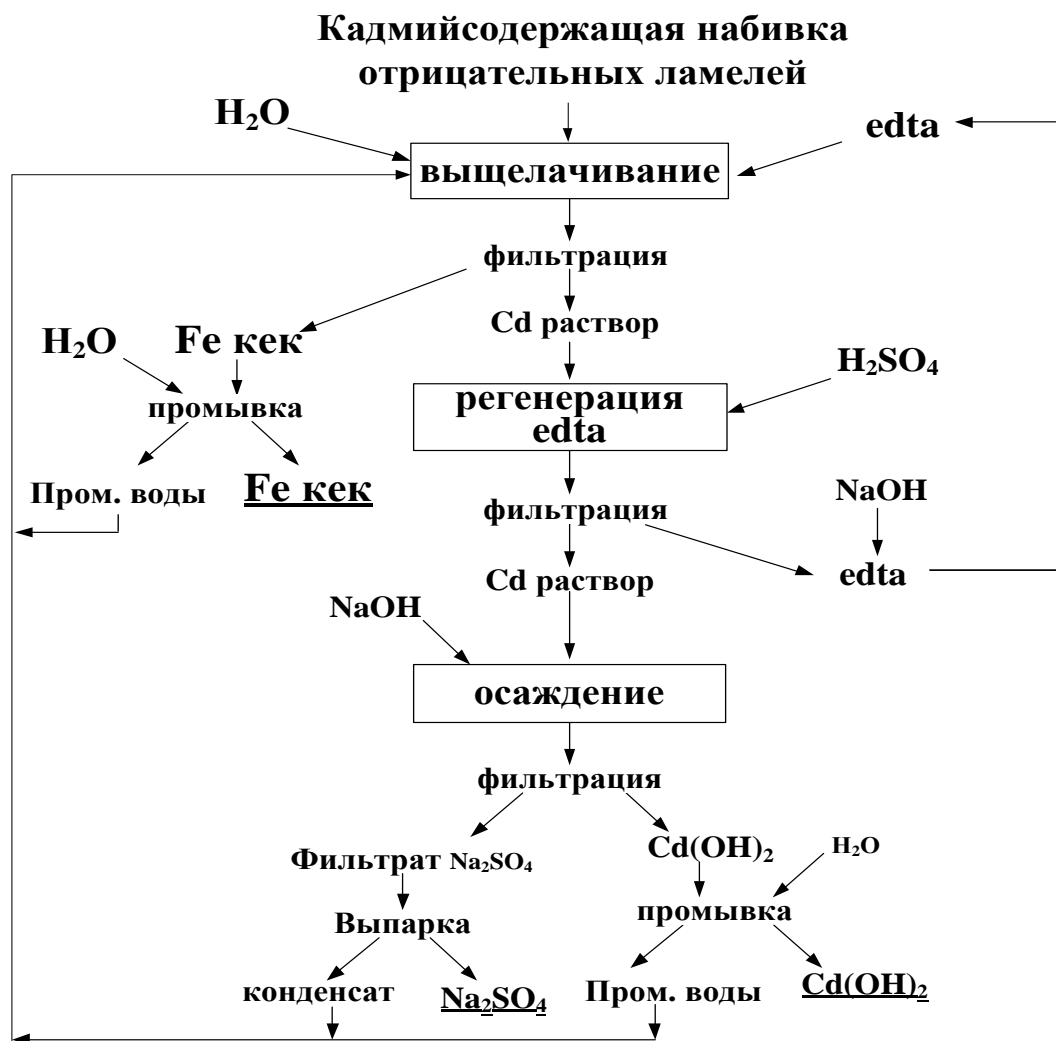


Рисунок 8. Технологическая схема переработки отрицательных ламелей отработанных никель-кадмиевых аккумуляторов

Таблица 1

Сводный Материальный баланс

	Сумма		Cd		Fe		Ni		edta		H <sub>2</sub> O		Прочие	
	кг		кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%
Поступило														
Сырье	28,4		5,5	19,5	12,8	65,6	0,1	0,4			1,4	5,0	8,5	30,0
всего воды	183,3								3,1	1,7	179,2	97,7	1,0	0,6
edta	20,2		1,3	6,5					14,4	71,1	4,5	22,4		
NaOH	37,1										17,1	46,2	19,1	51,4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> конц.	11,9										0,2	2,0	11,6	98,0
Получено														
Cd(OH) <sub>2</sub>	19,1		6,2	32,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	12,5	65,3	0,4	2,3
Fe кек	27,8		0,6	2,0	12,8	46,0	0,1	0,4	0,9	3,1	6,9	24,8	5,4	19,5
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	65,4										33,6	51,4		
Конденсат	179,6										179,6	100,0	0,0	0,0



При соблюдении оптимальных режимов, выявленных в лабораторных исследованиях, в опытно-промышленных испытаниях достигнуты сопоставимые показатели:

1. На стадии выщелачивания степень извлечения кадмия в раствор составляет 98 %, при этом удалось достигнуть высокой чистоты растворов, что в конечном итоге позволяет получить продукт высокого качества;
2. При осаждении edta из раствора удалось достигнуть степени регенерации растворителя 97%;
3. При осаждении гидроксида кадмия извлечение кадмия из раствора составило 99,9%.

Общее извлечение кадмия достигает 97,5-98 %, повысить степень извлечение можно, проводя противоточное двухстадийное выщелачивание.

Полученные результаты опытно - промышленных испытаний подтверждают возможность эффективной и комплексной переработки кадмийсодержащих ламелей щелочных аккумуляторов в растворе комплексообразующего реагента и могут быть использованы при разработке технологического регламента на проектирование промышленного участка.

Из различных партий, полученных в ходе полупромышленных испытаний, были отобраны образцы для проведения испытаний электрохимических характеристик гидроксида кадмия.

Результаты испытаний опытных образцов гидроксида кадмия на ООО Курский завод «Аккумулятор» показали, что все образцы электрохимически активны. Удельная электрическая ёмкость образцов гидроксида кадмия, по сравнению с применяемым в настоящее время для производства щелочных аккумуляторов оксидом кадмия, выше на 30% (подтверждено актом испытаний).

## **ОБЩИЕ ВЫВОДЫ**

Выявлена конкурентность формирования комплексов в системе «кадмий-железо-edta» в зависимости от pH раствора: при повышении  $\text{pH} > 7$  ионы кадмия вытесняют железо из координации, при этом осуществляется селективное выщелачивание кадмиевого сырья.

Определены, с использованием методов планирования трехфакторного эксперимента, оптимальные параметры ведения процесса выщелачивания ( $\text{pH}=7-9$ , Ж:Т=6, продолжительность – 60 минут), которые обеспечивают извлечение кадмия в раствор до 96–98%.

Определена минимальная растворимость молекулярной формы ЭДТА при  $\text{pH} = 1-1,5$ , которая позволяет отделить ее кристаллический осадок от

продуктивного раствора, содержащего сульфат кадмия, регенерируя, тем самым, комплексон, с потерями его не более 1 – 1,5 %.

Создана принципиально новая гидрометаллургическая технология переработки щелочных кадмийсодержащих аккумуляторов с использованием комплексообразующего реагента, позволяющая:

- получить качественные кадмийсодержащие продукты (оксид и гидроксид), пригодные для производства новых аккумуляторных батарей и железный концентрат, используемый для получения стали;
- обеспечить замкнутость технологической схемы по токсичным растворам, исключить выделение соединений кадмия в окружающую среду;
- использовать стандартное гидрометаллургическое оборудование и распространенные вспомогательные материалы, что обеспечивает низкие текущие затраты производства.
- практически полностью регенерировать достаточно дорогостоящий комплексообразующий реагент.

Результаты опытно-промышленных испытаний подтверждают возможность использования созданной технологии для создания участков по переработке отработанных кадмийсодержащих аккумуляторных батарей и получением продукта пригодного для производства новых аккумуляторов.

Получен гидроксид кадмия, отвечающий техническим требованиям по химическому составу и электрохимическим показателям.

Аккумуляторные батареи, изготовленные с применением гидроксида кадмия, обладают более высокой (на 30 %) удельной электроёмкостью по сравнению с аналогичной аккумуляторной батареей, выполненной с использованием оксида кадмия.

**Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:**

***Статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ:***

1. Карелов С.В., Барашев А.Р., Анисимова О.С., Мамяченков С.В. Исследование селективного выщелачивания кадмия из активной массы отрицательных электродов щелочных аккумуляторов // Известия Вузов. Цветная металлургия. №2, 2010. С. 12-14.

2. Барашев А.Р., Карелов С.В., Анисимова О.С., Мамяченков С.В. Инновационная технология переработки отрицательных ламелей щелочных аккумуляторов с применением регенерируемого растворителя // Журнал Металлург. 2011г. № 5. С. 22-24.

3. Барашев А.Р., Карелов С.В., Мамяченков С.В., Анисимова О.С. Возможность применения комплексообразующего реагента для переработки отработанных щелочных аккумуляторов // «Научно-технический вестник Поволжья». 2011. № 1. С. 41-43.

4. Karelov S.V., Barashev A.R., Anisimova O.S., Mamychenkov S.V. Investigation of the Selective Leaching of Cadmium from the Mass of Alkali Accumulators // Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2010, Vol.51, No.2 pp.94-96.

***Статьи в журналах и сборниках научных трудов:***

1. Карелов С.В., Барашев А.Р., Мамяченков С.В., Анисимова О.С., Мезенин К.А. Гидрометаллургическая переработка кадмийсодержащего вторичного сырья и отходов с использованием комплексообразующего растворителя // XVII Международная конференция молодых ученых по приоритетным направлениям развития науки и техники. Екатеринбург УГТУ-УПИ 2009 Ч.2 С. 329-330.

2. Барашев А.Р., Мамяченков С.В., Анисимова О.С., Карелов С.В., Антонович. Новая альтернативная технология переработки кадмийсодержащего вторичного сырья с использованием комплексообразующего растворителя // 2 Международная Конгресс и Выставка «Цветные металлы – 2010» Красноярск 2-4 сентября 2010г. С.214-217.

3. Карелов С.В., Барашев А.Р., Анисимова О.С., Фролова Р.В. Технология переработки кадмийсодержащего вторичного сырья и отходов // Международная конференция «Экологическая безопасность как фактор национальной безопасности» Екатеринбург УрГЭУ 2010., С. 254-258.

4. Карелов С.В., Барашев А.Р., Мамяченков С.В., Анисимова О.С., Фролова Р.В. Применение комплексообразующего растворителя для переработки кадмийсодержащего вторичного сырья // XVIII Международная конференция молодых ученых по приоритетным направлениям развития науки и техники Екатеринбург УГТУ-УПИ 2009 Ч.2 С. 248-251.

5. Барашев А.Р., Карелов С.В., Анисимова О.С., Фролова Р.В. Альтернативная технология переработки кадмийсодержащего вторичного сырья // Восьмая Международная научно-техническая конференция «Современные технологии освоения минеральных ресурсов» Красноярск СФУ 2010 С.304 – 306.

6. Барашев А.Р., Карелов С.В., Антонович Ю.Ф., Фролова Р.В. Исследование альтернативной технологии переработки кадмийсодержащего вторичного сырья // Всероссийская научная конференция студентов, аспирантов и

молодых ученых «Наука и молодежь: проблемы, поиск, решения» Новокузнецк СГИУ 2010 С. 94-98.

7. Мамяченков С.В., Анисимова О.С., Карелов С.В. Потенциометрическое исследование регенерации этилендиаминтетраацетатного растворителя в технологии переработки отрицательных ламелей щелочных аккумуляторов // Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Проблемы экологии и рационального природопользования стран АТЭС и пути их решения» Москва: МИСиС, 2010 г. С.57-62.

8. Барашев А.Р., Карелов С.В., Черепов А.А. Гидрометаллургический способ переработки кадмийсодержащего вторичного сырья и отходов в растворе комплексообразующего растворителя // Международная заочная конференция, посвященная 15-летию со дня создания РУО АИН. «Инженерная поддержка инновации и модернизации» Екатеринбург, 2011. С. 26-27.

9. Карелов С.В., Барашев А.Р., Мамяченков С.В., Анисимова О.С. Гидрометаллургический способ переработки кадмийсодержащего вторичного сырья и отходов // Международная научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов «Актуальные вопросы металлургии цветных металлов». Красноярск, 2011. С. 35-37.

10. Барашев А.Р., Карелов С.В., Анисимова О.С., Черепов А.А. Технология переработки отработанных щелочных аккумуляторов // 9 Всероссийская научно-техническая конференция «Приоритетные направления развития науки и технологий» Тула 2011. С. 91-93.